# PCT WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro TERNATIONALE ANMELDLING VERÖFFENTLICHT NACH DE

# INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 98/12240

C08F 297/04

A1

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

26. März 1998 (26.03.98)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP97/04905

(22) Internationales Anmeldedatum: 9. September 1997 (09.09.97)

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,

MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

196 38 254.8

19. September 1996 (19.09.96) DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KNOLL, Konrad [DE/DE];
  Horst-Schork-Strasse 184, D-67069 Ludwigshafen
  (DE). GAUSEPOHL, Hermann [DE/DE]; Medardusring
  74, D-67112 Mutterstadt (DE). NIESSNER, Norbert
  [DE/DE]; Buhl'scher Hof 10, D-67159 Friedelsheim (DE).
  NAEGELE, Paul [DE/DE]; Zanderstrasse 43, D-67166
  Otterstadt (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: THERMOPLASTIC ELASTOMERS

(54) Bezeichnung: THERMOPLASTISCHE ELASTOMERE

(57) Abstract

Thermoplastic elastomer moulding compounds based on a rubber elastic block copolymer are obtained by hydrogenating a styrene-butadiene block copolymer composed of at least one block A that forms a hard phase and contains polymerised styrene units and of at least one elastomer block (B/S) that forms a soft phase and contains polymerised styrene and butadiene units. The glass transition temperature  $T_g$  of block A of the styrene-butadiene block copolymer lies above 25 °C and that of its block (B/S) lies below 25 °C. The phase volume ratio between blocks A and B/S is selected so that the proportion of hard phase in the total block copolymer equals 1 to 40 vol % and the weight percentage of diene is lower than 50 wt %.

#### (57) Zusammenfassung

Thermoplastische elastomere Formmasse auf der Grundlage eines kautschukelastischen Blockcopolymerisats, die durch Hydrierung eines Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats aus mindestens einem, einpolymerisierte Einheiten des Styrols aufweisenden, eine Hartphase bildenden Block A und mindestens einem, einpolymerisierte Einheiten sowohl des Styrols wie des Butadiens aufweisenden elastomeren, eine Weichphase bildenden Block (B/S) erhalten worden ist, wobei die Glastemperatur Tg des Blocks A des Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats über 25 °C und die seines Blocks (B/S) unter 25 °C lag und das Phasenvolumen-Verhältmis von Block A zu Block B/S so gewählt worden war, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Blockcopolymerisat 1 bis 40 Volumen-% und der Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% betrug.

**BEST AVAILABLE COPY** 

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL AM AT AU AZ BA BB BB BB BF BG BJ BR CA CF CG CH CN CU CZ DE DK EE	Albanien Armenien Osterreich Australien Aserbaidschan Bosnien-Herzegowina Barbados Belglen Burkina Faso Bulgarien Benin Brasilien Belarus Kanada Zentralafrikanische Republik Kongo Schweiz Cöte d'Ivoire Kamerun China Kuba Tschechische Republik Deutschland Dänemark Estland	ES FI FR GA GB GC GH GN GR HU IE II IS IT JP KE KG KP KZ LC LI LK	Spanien Finnland Frankreich Gabun Vereinigtes Königreich Georgien Ghana Guinea Griechenland Ungarn Irland Israel Island Italien Japan Kenia Kirgisistan Demokratische Volksrepublik Korea Republik Korea Kasachstan St. Lucia Liechtenstein Sri Lanka Liberia.	LS LT LU LV MC MD MG MK ML MN MR MN NE NL NO NZ PL PT RO RU SD SE SG	Lesotho Litauen Luxemburg Lottland Monaco Republik Moldau Madagaskar Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien Mali Mongolei Mauretanien Malawi Mexiko Niger Niederlande Norwegen Neusceland Polen Portugal Rumanien Russische Föderation Sudan Schweden Singapur	SI SK SN SZ TD TG TJ TM TR TT UA UG US VN YU ZW	Slowenien Slowakei Senegal Swasiland Tschad Togo Tadachikistan Turkmenistan Türkei Trinidad und Tobago Ukraine Uganda Vereinigte Staaten von Amerika Usbekistan Vietnam Jugoslawien Zimbabwe
--	---	--	--	--	---	--	--

Thermoplastische Elastomere

#### Beschreibung

Blockcopolymere von Vinylaromaten (z.B. Styrol) und Dienen (z.B. Butadien) sind Copolymere aus mehreren aneinandergereihten oder sonstwie verknüpften Polymermolekül-Bereichen (sog. Blöcken), die in sich mehr oder weniger einheitlich aufgebaut sind. Sie können 10 je nach Struktur und Gehalt an Dienmonomeren - bei einer bestimmten Temperatur - insgesamt entweder elastomere, kautschukelastische oder steife, nicht-kautschukelastische Eigenschaften haben, d.h. sie verhalten sich nach außen hin insgesamt entweder ähnlich wie ein Polydien und haben z.B. als sog. SB-Rubber 15 (Styrol-Butadien-Kautschuke) Bedeutung, oder wie transparente, schlagzähe Styrolpolymere. Es ist üblich, in Anlehnung an die Bezeichnungen beim schlagzän modifizierten Polystyrol diejenigen Molekülteile, die das kautschukelastische Verhalten bestimmen, als Weichphase und die starren Molekülteile (den mehr oder minder reinen Polystyrolanteil) als Hartphase zu bezeichnen.

SB-Rubber müssen wie gewöhnliche Dienpolymere zum Gebrauch vulkanisiert werden, was ihre Verwendung stark einschränkt und die Verarbeitung verteuert. Ein Nachteil ist auch die geringe Alterungs- und Temperaturbeständigkeit, der zwar durch Hydrierung beseitigt werden kann, jedoch ebenfalls eine Verteuerung bedeutet.

Hydrierte Styrol-Butadien-Styrol- und Styrol-Isopren-Styrol-Dreiblockcopolymerisate mit einem Diengehalt von ca. 70% sind derzeit auch im Handel erhältlich (z.B. Kraton® G der Fa. Shell Inc. und Septon® der Fa. Kuraray). Dies sind ausgesprochen thixotrope Produkte, die bei kleinen Scherraten eine hohe Schmelzeviskosität aufweisen und sich daher ohne Hilfsmittel nur schwer im Spritzguß, durch Tiefziehen oder Kalandrieren verarbeiten lassen. Das übliche Hilfsmittel – Weißöl – verschlechtert aber die mechanischen Eigenschaften der Formteile und führt zu einer hohen Global-Migrationsrate, die die Verwendung der Formteile z.B. auf dem Lebensmittel- und Spielzeugsektor ausschließt.

40 Die Erfindung betrifft normalerweise transparente, rein thermoplastisch verarbeitbare hydrierte Styrol-Butadien-Blockcopolymere (Styrol und Butadien stellvertretend auch für deren technische Äquivalente) mit elastomerem Verhalten und besonderen mechanischen und verbesserten thermischen Eigenschaften, die durch anionische Polymerisation erhalten werden.

20

Die zu sog. lebenden Polymeren (living polymers) führende anionische Polymerisation, bei der das Wachstum eines Kettenmoleküls an einem Kettenende stattfindet, das mangels spontaner Kettenabbruch- oder -übertragungsreaktion theoretisch beliebig lange lebt (polymerisationsfähig bleibt) und die Umsetzung des lebenden Polymeren mit ein- oder mehrfunktionellen Reaktionspartnern bietet bekanntlich eine vielseitig verwendbare Möglichkeit zum Aufbau von Blockcopolymeren, wobei allerdings die Auswahl an Monomeren beschränkt ist; in der Praxis haben nur Blockcopolymere von vinylaromatischen Verbindungen, also Styrol und seinen technischen Äquivalenten einerseits und Dienen, im wesentlichen Butadien oder Isopren andererseits Bedeutung erlangt. Blockcopolymere erhält man dadurch, daß man jeweils bis zur Erschöpfung des Monomerenverrats polymerisiert und dann das Monomere wechselt.

Lineare Blockcopolymere werden z.B. in den US-PSen 3 507 934 und 4 122 134 reschrieben. Sternförmige Blockcopolymere sind z.B. aus den US-PSen 4 086 298; 4 167 545 und 3 639 517 bekannt.

Das Eigenschaftsprofil dieser Blockcopolymeren wird wesentlich durch das einpolymerisierte Dienmonomere, d.h. Länge, Anordnung und Mengenverhältnis von Polydien- und Polystyrol-Blöcken bestimmt. Darüberhinaus spielt die Art und Weise des Übergangs zwischen unterschiedlichen Elöcken eine wichtige Rolle: Man kennt sog. scharfe und verschmierte (tapered) Übergänge, je nachdem, ob der Monomerenwechsel abrupt oder allmählich stattfindet. Bei verschmiertem Übergang tritt eine mehr oder weniger statistische Verteilung von Polydien- und Polystyrol-Seguenzlängen innerhalb eines bestimmten Kettensegments auf.

Blockcopolymere mit scharf getrennten Blöcken sind bei identischem Molekulargewicht und Lienanteil weniger zäh als solche mit
verschmiertem Blockübergang. Will man zu zäheren Blockcopolymeren
35 gelangen, wird man folglich Blockübergänge mit statistischer
Sequenzlängenverteilung von Dien- und Styrolsegmenten im Übergangsbereich bevorzugen (vgl. US-PS 4 122 134 und
EP-A-0 316 671).

40 Die Erzielung verschmierter Elockübergänge durch gesteuerten Wechsel der Monomerenzugabe ist nun technisch aufwendig und führt zu einer längeren Reaktionsdauer bzw. geringerer Raum-Zeit-Ausbeute, was die Herstellungskosten erhöht. Im Grenzfall, der kontinuierlich gesteuerten Zugabe (vgl. US-Psen 4 346 198 und 45 4 248 984) nimmt die Umsetzungsdauer wegen der ungünstigen Lage der Copolymerisationsparameter von Vinylaromaten und Dienen

extrem zu und men gewinnt nur Polymere mit inhomogener Verteilung

der Butadien- und Vinylaromaten-Einheiten im Bereich des Blockübergangs, was sich wie eine Vermehrung der Zahl der Übergänge auswirkt. Deutlich wird dies durch eine niedrige Glastemperatur (Tg unterhalb von -50°C, vgl. US-PS 4 346 198, Beispiel 1) und 5 schlechte Verarbeitungseigenschaften.

Bei der morphologischen Untersuchung von Blockcopolymeren zeigt sich nun, daß bei verschmiertem Blockübergang die Sequenzlänge der reinen Dienphase gegenüber der Polystyrolphase und somit das 10 Volumenverhältnis zugunsten der Dienphase verschoben ist.

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, durch Schaffung einer geeigneten molekularen Struktur zu alterungs- und witterungsneständigen elastomeren, also sich kautschukelastisch verhaltenden Blockcopolymeren von Vinylaromaten und Dienen, insbesondere Styrol zu gelangen, die großtechnisch einfach herstellbar sind, eine möglichst hohe Zähigkeit besitzen und ohne Verwendung von Hilfsmitteln wie Thermoplaste auf Extrudern und Spritzgußmaschinen einfach zu verarbeiten sind.

Erfindungsgemäß wird dies, allgemein ausgedrückt, dadurch möglich, daß man ein Styrol-Butadien-Blockcopolymerisat hydriert, das aufgebaut ist aus Blöcken, die eine Hartphase (Elocktyp S) aus Styrol-Einheiten und solchen, die eine Weichphase (Blocktyp 25 (B/S)) aus Butadien- und Styrol-Einheiten mit statistischer Verteilung der Butadien- und Styrol-Einheiten bilden. Der Aufbau kann dabei entlang der Kette im statistischen Mittel homogen oder inhomogen sein. Styrol und Butadien stehen dabei, wie schon bemerkt, auch für deren jeweilige technische Äquivalente (Alkyl-, insbesondere Methyl-Styrole sowie Diphenylethylen bzw. Isopren und Dimethylbutadien).

Blockcopolymerisat, das durch Hydrierung eines Styrol-Butadien35 Blockcopolymerisats erhalten worden ist, das aus mindestens zwei, einpolymerisierte Einheiten des Styrols aufweisenden, eine Hartphase bildenden Blöcken S und mindestens einem einpolymerisierte Einheiten sowohl des Styrols wie des Butadiens aufweisenden elastomeren, eine Weichphase bildenden Block (B/S) besteht mit der Maßgabe, daß die Kettenenden eines Blockcopolymeren im wesentlichen jeweils von einem Block S gebildet werden, wobei die Glastemperatur Tg des Blocks S über 25°C und die des unhydrierten Blocks (B/S) unter 25°C liegt und das Phasenvolumen-Verhältnis der Blöcke S zu den Blöcken B/S so gewählt worden ist, daß der Anteil der Hartphase (Blöcke S) am gesamten Blockcopolymerisat 1 bis 4°C

Unmittelbarer Erfindungsgegenstand ist ein kautschukelastisches

Volumen-% und der Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.-% beträgt.

Man erhält ein erfindungsgemäß witterungs- und alterungsbeständises, hoch fließfähiges kautschukelastisches Blockcopolymerisat dadurch, daß im Rahmen der vorstehenden Parameter die Weichphase (B/S) aus einen statistischen Copolymerisat von Styrol (der vinylaromatischen Verbindung) mit Butadien (dem Dien) gebildet wird; statistische Copolymerisate von Vinylaromaten und Dienen erhält man durch Polymerisation entweder nach einem Vorschlag in der deutschen Patentanmeldung P 44 20 952.5 durch Zusatz von polaren, koordinierenden Lösungsmitteln oder in Gegenwart eines in unpolaren Lösungsmitteln löslichen Kaliumsalzes. Die statistische Copolymerisation von Styrol und Butadien gelingt z.B. nach S.D.Smith et al., A. Ashraf et al. (Polymer Preprints 34(2), 672 (1993) und 35(2), 466 (1994) dadurch, daß Kalium-2,3-dimethyl-3-pentanolat oder Kalium-3-ethyl-3-pentanolat als Kaliumsalz verwendet werden.

- 20 Der Unterschied der beiden Methoden besteht darin, daß das Verhältnis der 1,2- zu 1,4-Verknüpfungen des Diens in Gegenwart einer geeigneten Konzentration des Kaliumsalzes (Lithium-Kalium-Verhältnis größer als 25:1) in einem nicht-polaren Lösungsmittel unter 11 % bleibt, bezogen auf die Summe von 1,2-Vinyl- und 25 1,4-Cis- und trans-Mikrostruktur während in Gegenwart
- 25 1,4-cis- und trans-Mikrostruktur, während in Gegenwart eines polaren Cosolvens dieser Anteil höher liegt. Bei mit Butyllithium initiierter Polymerisation in Cyclohexan soll das Molverhältnis von Lithium zu Kalium bei etwa 10 zu 1 bis 40 zu 1, bei besonders geringem Anteil an 1,2-Verknüpfungen etwa 25 zu 1 bis 40 zu 1
- 30 liegen. Soll entlang des Butadien/Styrol-Blocks mit ansonsten statistischer Verteilung von Butadien und Styrol ein Zusammensetzungsgradient erreicht werden, so soll ein Li/K-Verhältnis oberhalb von etwa 40 zu 1 gewählt werden, wenn der Gradient sich von Butadien nach Styrol ändern soll; bei einem Gradienten von Styrol
- 35 nach Butadien soll umgekehrt ein Li/K-Verhältnis unter 10 zu 1 gewählt werden.

Ein für die erfindungsgemäße Hydrierung geeignetes Ausgangsmaterial (Styrol-Butadien-Blockcopolymerisat) kann z.B. durch 40 eine der nachstehenden allgemeinen Formeln 1 bis 11 dargestellt werden:

- (1)  $(S-(B/S))_{n+1};$
- (2) (S-(B/S))n-S;
- 45 (3)  $(B/S) (S (B/S))_n;$ 
  - (4)  $X-[(S-(B/S))_n]_{m+1};$
  - (5)  $X \{((B/S) S)_n\}_{m+1};$

20



		3
	(6)	$X - [(S - (B/S))_{n-}S]_{m+1};$
	(7)	$X-[((B/S)-S)_{n-}(B/S)]_{m+1};$
	(8)	$Y - [(S - (B/S))_n]_{m+1};$
	(9)	$Y-[((B/S)-S)_n]_{m+1};$
5	(10)	$Y - \{(S - (B/S))_{n-}S\}_{m+1};$
_	(11)	$Y-[((B/S)-S)_{n-}(B/S)]_{m+1};$
	( 1 1 /	· Crever - M · · · · · · ·

wobei S für den vinylaromatischen (Styrol-)Block und (B/S) für die Weichphase, also den statistisch aus Butadien- und Styrol10 Einheiten aufgebauten Elock steht, X den Rest eines n-funktionellen Initiators, Y den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels und m und n natürliche Zahlen von 1 bis 10 bedeuten.

Bevorzugt ist ein Blockcopolymerisat einer der allgemeinen 15 Formeln

S-(B/S)-S (entsprechend der Formel (2) mit n=1);  $X-[(B/S)-S]_2$  (entsprechend der Formel (5) mit m=n=1); sowie  $Y-[(B/S)-S]_2$  (entsprechend der Formel (9) mit m=n=1).

Bevorzugt ist ein Blockcopolymerisat, dessen Weichphase (B/S) unterteilt ist in Blocke

- (12)  $(B/S)_{a-}(B/S)_{b};$
- 25 (13)  $(B/S)_{a-}(B/S)_{b-}(B/S)_{a};$ 
  - (14)  $(B/S)_{e^{-}}(B/S)_{e^{-}}(B/S)_{c}$ ;

wobei, a, b, c... jeweils verschieden zusammengesetzte Blöcke bedeutet, d.h. deren Styrol/Butadien-Verhältnis unterschiedlich sein oder sich innerhalb eines Elocks ändern, insbesondere zuneh-

sein oder sich innerhalb eines Elocks andern, insbesondere bunehmen kann, d.h. für drei unterschiedliche Teilblöcke  $(B/S)_{\hat{\epsilon}}$ ,  $(B/S)_{\hat{\epsilon}}$  und  $(B/S)_{\hat{\epsilon}}$  würde z.B. gelten:  $(S:B)_{\hat{\epsilon}}$  <  $(S:B)_{\hat{\epsilon}}$  <  $(S:B)_{\hat{\epsilon}}$ .

Besonders bevorzugt ist ein Styrcl-Butadien-Elockcopolymerisat, 35 dessen Weichphase in zwei oder mehr gleiche Elöcke  $(B/S)_{al}$ ,  $(B/S)_{al}$ ,  $(B/S)_{al}$ , ... unterteilt ist.

Ein Blockcopolymerisat, das mehrere Blöcke (2/S) und/oder S mit unterschiedlicher Molmasse je Molekül aufweist, ist ebenfalls 40 bevorzugt.

Die vorstehend beschriebenen Elockcopolymerisate werden erfindungsgemäß hydriert, d.k. die vom Einbau des Diens herrührenden clefinischen Doppelbindungen werden entfernt, sodaß im we-

45 sentlichen ein Ethen-Buten-Styrol-Copolymerisat gebildet wird, wobei das Ethen-Buten-Verhältnis in leicht einsehbarer Weise durch das Verhältnis vorhandener 1,2- zu 1,4-Mikrostrukturen be-

stimmt wird. Polymerisate mit einem hohen Ethen-Buten-Verhältnis, wie sie z.B. durch Polymerisation in Gegenwart von Kaliumsalzen entstehen, haben einen kristallinen Anteil, zugeordnet den Polymersegmenten, die einem Polyethylen entsprechen. Diese Polymerisate sind steifer als die mittels polaren Cosolventien erhältlichen mit gleichem Blockaufbau, aber niedrigerem Ethen-Buten-Verhältnis.

Man kann für experimentelle Zwecke mit einem in situ hergestell
10 ten Katalysator bei einem Wasserstoffdruck von z.B. 5 bis 50,
bevorzugt 10 bis 20 bar bei etwa 100 bis 200°C hydrieren.

Typischerweise werden hierfür Nickeloktanoat oder Nickelacetylacetonat in Toluol mit Aluminiumalkyl zu kolloidalem Nickel reduziert. Man gibt die Nickelsuspension zum gelösten Polymerisat,

15 das deaktiviert sein kann, aber nicht muß. Die Umsetzung nimmt im
Laborversuch je nach Temperatur z.B. 10 bis 20 Stunden in Anspruch; man kann das Fortschreiten z.B. jodometrisch an einer
Probe verfolgen und die gefundenen Werte später für den technischen Betrieb benutzen.

Um ein z.B. im Lebensmittelbereich verwendbares Produkt zu erhalten, empfiehlt sich die Hydrierung an einem trägergebundenen, besonders bevorzugt kontinuierlich an einem fest in einem Turm angeordneten Katalysator.

Die erhaltenen erfindungsgemäßen thermoplastischen Elastomeren eignen sich hervorragend zur Herstellung von kautschukelastischen Formteilen mit den üblichen Methoden der Thermoplastverarbeitung, z.B. zu Folien, Schaum, Thermoformlingen, Spritzgußformlingen 30 oder Profilextrudat.

Bevorzugt als vinylaromatische Verbindung im Sinne der Erfindung ist Styrol und ferner α-Methylstyrol und Vinyltoluol sowie Mischungen dieser Verbindungen. Eevorzugte Diene sind Butadien 35 und Isopren, ferner Piperylen, 1-Phenylbutadien sowie Mischungen dieser Verbindungen.

Eine besonders bevorzugte Monomerkombination ist Butadien und Styrol. Alle in dieser Beschreibung verwendeten und insbesondere 40 die nachstehenden Gewichts- und Volumenangaben beziehen sich auf die Kombination von Butadien und Styrol; bei Verwendung der technischen Äquivalente von Styrol und Butadien ("Styrolmonomer" und "Dienmonomer") sind die Angaben entsprechend umzurechnen.

20

25

Der (B/S)-Block wird aus 75 bis 30 Gew.-% Styrolmonomer und 25 bis 70 Gew.-% Dienmonomer aufgebaut. Besonders bevorzugt hat ein Weichblock einen Dienanteil zwischen 35 und 70 % und einen Styrolanteil zwischen 65 und 30 %.

Der Gewichtsanteil des Diens im gesamten Blockcopolymer liegt im Falle der Monomerkombination Styrol/Butadien bei 15 bis 65 Gew.-%, derjenige des Styrolmonomeren entsprechend bei 85 bis 35 Gew.-%. Besonders bevorzugt sind Butadien-Styrol-Blockcopoly-10 mere mit einer Monomerzusammensetzung aus 25 bis 60 Gew.-% Butadien und 75 bis 40 Gew.-% Styrolmonomeren.

Die Blockpolymeren werden durch anionische Polymerisation in einem unpolaren Lösungsmittel hergestellt, wobei die Initiierung 15 mittels metallorganischer Verbindungen erfolgt. Bevorzugt sind Verbindungen der Alkalimetalle, besonders des Lithiums. Beispiele für Initiatoren sind Methyllithium, Ethyllithium, Propyllithium, n-Butyllithium, sek-Butyllithium und tert-Butyllithium. Die metallorganische Verbindung wird als Lösung in einem chemisch indifferenten (inerten) Kohlenwasserstoff zugesetzt. Die Dosierung richtet sich nach dem angestrebten Molekulargewicht des Polymeren, liegt aber in der Regel im Bereich von 0.002 bis 5 Mol-%, wenn man sie auf die Monomeren bezieht. Als Lösungsmittel werden bevorzugt (cyclo)aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Methylcyclohexan verwendet.

Erfindungsgemäß werden die statistischen, gleichzeitig Styrolmonomer und Butadien enthaltenden Blöcke der Blockcopolymeren
unter Zusatz eines im Reaktionsgemisch löslichen Kaliumsalzes,
30 insbesondere eines Kaliumalkoholates hergestellt. Es genügt schon
eine kleine Menge Kaliumionen, im allgemeinen 2 bis 10 mol%,
bezogen auf die Lithiummenge, um den erfindungsgemäßen statistischen Einbau von Styrol und Butadien zu bewirken.

35 Als Alkoholate eignen sich vor allem die Kaliumsalze von tertiären Alkoholen mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen. Typische Alkohole sind z.E. 3-Ethyl-3-pentanol und 2,3-Dimethyl-3-pentanol. Als besonders geeignet erwies sich Tetrahydrolinalool (= 3,7-Dimethyl-3-oktanol). Geeignet sind neben Kaliumalkoholaten auch andere Kaliumsalze, die sich gegenüber Metallalkylen inert verhalten. Zu nennen sind Kaliumsalze von Dialkylamiden, alkylierten Diarylamide, Alkylthiolaten und alkylierten Arylthiolate.

Wichtig ist der Zeitpunkt, zu dem das Kaliumsalz dem Reaktionsme-45 dium zugegeben wird. Üblicherweise werden zumindest Teile des Lösungsmittels und das Monomer für den ersten Block im Reaktionsgefäß vorgelegt. Um zu vermeiden, daß das Kaliumsalz durch Spuren an protischen Verunreinigungen zumindest teilweise zu KOH und Alkohol hydrolysiert wird, sollte zuerst das Lithiumorganyl zugegeben und eingemischt werden, dann erst das Kaliumsalz. Ist der erste Block ein Homopolymerisat, empfiehlt es sich, das Kaliumssalz erst kurz vor der Polymerisation des statistischen Blocks hinzuzufügen, d.h. nach dem Wechsel des Monomerengemisches.

Das Kaliumalkoholat kann aus dem entsprechenden Alkohol leicht durch Rühren einer Lösung des Alkohols in Cyclohexan in Gegenwart 10 von überschüssiger Kalium-Natrium-Legierung oder, bei einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes von Kalium (d.h. 64°C), in Gegenwart von reinem Kalium hergestellt werden. Bei 25°C ist die Wasserstoffentwicklung und damit die Umsetzung nach 24 Stunden beendet. Die Umsetzung kann aber bei 80°C (Kochen am Rückfluß) auf wenige Stunden verkürzt werden. Alternativ bietet sich an, den lösliche Kaliumsalze bildenden tertiären Alkohol mit einem geringen Überschuß eines Alkoholats wie Kaliummethylat, Kaliumethylat oder Kalium-tert.butylat in Gegenwart eines hochsiedenden Lösungsmittels wie Dekalin oder Ethylbenzol zu versetzen, den niedersiedenden Alkohol abzudestillieren und den Rückstand mit Cyclohexan aufzunehmen. Das überschüssige Spenderalkoholat kann dann abfiltriert werden.

Das Verhältnis der 1,2-Verknüpfungen zur Summe aus 1,2- und 25 1,4-Verknüpfungen des Diens, wie es sich bei anionischer Polymerisation von reinem Butadien bildet, wird durch Kaliumalkoholat (bei einem Li/K-Verhältnis über 30) maximal um 1 bis 2 % erhöht und liegt dann erfahrungsgemäß zwischen etwa 9 und 11 %.

30 Die Polymerisationstemperatur kann zwischen etwa 0 und 130°C betragen. Bevorzugt wird der Temperaturbereich zwischen 30 und 100°C.

Für die mechanischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Styrol35 Butadien/Styrol-Blockcopolymerisate ist der Volumenanteil der Weichphase im Festkörper von entscheidender Bedeutung.
Erfindungsgemäß liegt der Volumenanteil der aus Butadien- und vinylaromatischen Sequenzen aufgebauten Weichphase bei 60 bis 95, bevorzugt bei 70 bis 90 und besonders bevorzugt bei 80 bis 90
40 Vol.-%. Die aus den vinylaromatischen Monomeren entstandenen Blöcke S bilden die Hartphase, deren Volumenanteil entsprechend 5 bis 40, bevorzugt 10 bis 30 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Vol.-% ausmacht.

45 Es ist darauf hinzuweisen, daß zwischen den oben erwähnten Mengenverhältnissen von vinylaromatischer Verbindung und Dien, den vorstehend angegebenen Grenzwerten der Phasenvolumina und der

15

Zusammensetzung, die sich aus den erfindungsgemäßen Bereichen der Glastemperatur ergibt, keine strenge Übereinstimmung besteht, da es sich um jeweils auf volle Zehnerstellen gerundete Zahlenwerte handelt. Dies könnte vielmehr nur zufällig der Fall sein.

Meßbar ist der Volumenanteil der beiden Phasen mittels kontrastierter Elektronenmikroskopie oder Festkörper-NMR-Spektroskopie. Der Anteil der vinylaromatischen Blöcke läßt sich nach Osmiumabbau des Polydienanteils durch Fällen und Auswiegen bestimmen. Das 10 künftige Phasenverhältnis eines Polymeren läßt sich auch aus den eingesetzten Monomermengen berechnen, wenn man jedesmal vollständig auspolymerisieren läßt. Dabei kann man von der Annahme ausgehen, daß die Dichte der Monomereinheiten für Styrolmonomere und Dienmonomere identisch ist.

Im Sinne der Erfindung eindeutig definiert wird das Blockcopolymere durch den Quotienten aus dem Volumenanteil in Prozent
der aus den (B/S)-Blöcken gebildeten Weichphase und dem Anteil an
Dieneinheiten in der Weichphase, der für die Kombination Styrol/
20 Butadien zwischen 25 und 70 Gew.-% liegt.

Durch die den statistischen Einbau der vinylaromatischen Verbindungen in den Weichblock des Blockcopolymeren und die Verwendung von Kaliumalkoholat während der Polymerisation wird 25 die Glasübergangstemperatur (Tg) beeinflußt. Sie liegt typischerweise zwischen -50 und +25°C, bevorzugt -50 bis +5°C. Da 1,2-Polybutadien eine um 70 bis 90°C höhere Glasübergangstemperatur als 1,4-Polybutadien hat, liegt bei den erfindungsgemäßen, in Gegenwart von Kalium erhaltenen statistischen Copolymeren die Glasübergangstemperatur durchschnittlich um 2 bis 5°C niedriger als bei den entsprechenden Lewis-Base-Produkten, die einen höheren Anteil an 1,2-Butadien-Verknüpfungen aufweisen.

Das Molekulargewicht des Blocks S liegt i.a. zwischen 1000 und 35 200 000, bevorzugt zwischen 3 000 und 80 000 [g/mol]. Innerhalb eines Moleküls können S-Blöcke unterschiedliche Molmasse haben.

Das Molekulargewicht des Blocks (B/S) liegt üblicherweise zwischen 2 000 bis 250 000 [g/mol], bevorzugt werden Werte zwischen 40 5 000 bis 150 000 [g/mol].

Auch ein Block (B/S) kann wie Block S innerhalb eines Copolymer-moleküls unterschiedliche Molekulargewichtswerte einnehmen.

45 Das Kupplungszentrum X wird durch die Umsetzung der lebenden anionischen Kettenenden mit einem mindestens bifunktionellen Kupplungsagens gebildet. Beispiel für derartige Verbindungen sind in den US-PSen 3 985 830, 3 280 084, 3 637 554 und 4 091 053 zu finden. Bevorzugt werden z.B. epoxidierte Glyceride wie epoxidiertes Leinsamenöl oder Sojaöl eingesetzt; geeignet ist auch Divinylbenzol. Speziell für die Dimerisierung sind Dichlordialkylsilane, 5 Dialdehyde wie Terephthalaldehyd und Ester wie Ethylformiat, Ethylacetat oder Ethylbenzoat geeignet.

Bevorzugte Polymerstrukturen sind S-(B/S)-S,  $X-[(B/S)-S]_2$  und Y-[(B/S)-S]2, wobei der statistische Block (B/S) selbst wieder in 10 Blöcke  $(B_1/A_1) - (B_2/S_2) - (B_3/S_3) - \dots$  unterteilt sein kann. Bevorzugt besteht der statistische Block aus 2 bis 15 , besonders bevorzugt aus 3 bis 10 Teilblöcken. Die Aufteilung des statistischen Blocks (B/S) in möglichst viele Teilblöcke bietet den entscheidenden Vorteil, daß auch bei einem Gradienten der Zusammensetzung inner-15 halb eines Teilblocks, wie er sich in der anionischen Polymerisation unter praktischen Bedingungen nur schwer vermeiden läßt (s.u.), sich der (B/S)-Block insgesamt wie ein nahezu perfektes statistisches Polymer verhält. Es bietet sich deshalb an, weniger als die theoretische Menge an Kaliumalkoholat zuzusetzen. Ein 20 größerer oder ein kleinerer Anteil der Teilblöcke kann mit einem hohen Dienanteil ausgestattet werden. Dies bewirkt, daß das Polymer auch unterhalb der Glastemperatur der überwiegenden (B/S)-Blöcke eine Restzähigkeit behält und nicht vollständig versprödet.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren besitzen ein dem Weich-PVC sehr ähnliches Eigenschaftsspektrum, können jedoch vollkommen frei von migrationsfähigen, niedermolekularen Weichmachern hergestellt werden. Sie sind unter den üblichen Verarbeitungsbedingungen (180 bis 220°C) gegen Vernetzung stabil. Die hohe Stabilität der erfindungsgemäßen Polymisaten gegen Vernetzung kann durch Rheographie der Schmelze eindeutig belegt werden. Die Versuchsanordnung entspricht derjenigen einer MVR-Messung. Bei konstanter Flußrate wird der Druckanstieg in Abhängigkeit von der Zeit aufgezeichnet. Die erfindungsgemäßen Polymeren zeigen selbst nach 20 min. bei 250°C keinen Druckanstieg und ergeben einen glatten Schmelzestrang.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zeichnen sich ferner durch 40 eine hohe Sauerstoffpermeation Po und Wasserdampfpermeation Pw von über 2 000 [cm³·100 mm/m²·d·bar] bzw. über 10 [g 100 mm/m²·d·bar] aus, wobei Po die Sauerstoffmenge in cm³ bzw. Pw die Wasserstoffmenge in Gramm angibt, die durch 1 m² Folie mit einer Normdicke von 100 mm je Tag (d) und je bar Partialdruckdifferenz hindurch-45 treten.

Eine hohe Rückstellkraft bei Deformation, so wie man sie bei thermoplastischen Elastomeren beobachtet, eine hohe Transparenz (über 90% bei 10 mm Schichtdicke), eine niedrige Verschweißtemperatur von weniger als 120°C und ein breiter Schweißbereich 5 (über 5°C) bei einer moderaten Klebrigkeit machen die erfindungsgemäßen Blockcopolymeren zu einem geeigneten Ausgangsmaterial für die Herstellung von sogenannten Dehn- oder Stretchfolien, Infusionsschläuchen und anderen extrudierten, spritzgegossenen, thermogeformten oder blasgeformten Fertigteilen, für die hohe Trans10 parenz und Zähigkeit verlangt werden, insbesondere für Anwendungen im Bereich der Medizintechnik.

11

Die Polymerisation wird mehrstufig durchgeführt und bei monofunktioneller Initiierung z.B. mit der Herstellung des Hartblocks

15 S begonnen. Ein Teil der Monomeren wird im Reaktor vorgelegt und
die Polymerisation durch Zugabe des Initiators gestartet. Um
einen definierten, aus der Monomer- und Initiatordosierung
berechenbaren Kettenaufbau zu erzielen, ist es empfehlenswert,
den Prozeß bis zu einem hohen Umsatz (über 99%) zu führen, bevor

20 die zweite Monomerzugabe erfolgt. Zwingend erforderlich ist dies
jedoch nicht.

Die Abfolge der Monomerzugabe richtet sich nach dem gewählten Blockaufbau. Bei monofunktioneller Initiierung wird z.B. zuerst 25 die vinylaromatische Verbindung entweder vorgelegt oder direkt zudosiert. Anschließend wird eine Cyclohexanlösung des Kaliumalkoholats zugegeben. Danach sollten Butadien und Styrol möglichst gleichzeitig zugegeben werden. Durch das Mengenverhältnis von Butadien zu vinylaromatischer Verbindung, die Konzentration des 30 Kaliumsalzes sowie die Temperatur wird der statistische Aufbau und die Zusammensetzung des Blocks (B/S) bestimmt. Erfindungsgemäß nimmt das Butadien relativ zur Gesamtmasse einschließlich vinylaromatischer Verbindung einen Gewichtsanteil von 25% bis 70% ein. Anschließend kann Block S durch Zugabe des Vinylaromaten 35 anpolymerisiert werden. Außerdem können die Polymerblöcke auch durch die Kopplungsreaktion miteinander verbunden werden. Im Falle der bifunktionellen Initiierung wird zuerst der (B/S)-Block aufgebaut, gefolgt vom S-Block.

40 Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach den üblichen Verfahren. Es empfiehlt sich, dabei in einem Rührkessel zu arbeiten und mit einem Alkohol wie Isopropanol die Carbanionen zu protonieren, vor der weiteren Aufarbeitung in üblicher Weise mit CO<sub>2</sub>/Wasser schwach sauer zu stellen, das Polymer mit einem Oxidationsinhibitor und 45 einem Radikalfänger (handelsübliche Produkte wie Trisnonylphenylphosphit (TNPP) oder α-Tocopherol (Vitamin E) bzw. unter dem Handelsnamen Irganox® 1076 oder Irganox 3052 der Ciba-Geigy, Basel

5 Aerosil® gegen Verkleben geschützt werden.

Die Hydrierung der Blockcopolymeren kann nach den für Umsetzungen an Polymeren einerseits und für die Hydrierung olefinischer Doppelbindungen andererseits üblichen Regeln geschehen, die all-10 gemein bekannt sind.

12

handelsüblichen Antiblockmittel wie Acrawax®, Besquare® oder

Zu Versuchszwecken wird eine Lösung des Hydrierkatalysators bequem wie folgt hergestellt: Zu einer 1%igen Lösung von Nickelacetylacetonat in Toluol wird bei Zimmertemperatur eine 20 %ige 15 Lösung von Aluminiumtriisobutyl in Hexan gegeben, wobei das Gewichtsverhältnis von Nickelacetylacetonat zu Triisobutyl· aluminium im Bereich von 1:4 liegt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wird die frische Katalysatorlösung zur Polymerlösung gegeben und mit Wasserstoff beaufschlagt. Pro kg 20 Polymer sind 1,5 g (0,15 Gew.%) Nickel-acetylacetonat ausreichend; wenn das Reaktionsgemisch besonders rein ist, genügen schon 0,15 g. Die erzielbare Hydriergeschwindigkeit hängt von Katalysatorkonzentration, Wasserstoffdruck und Reaktionstempera tur ab. Angestrebte Hydriergrade von über 95 % werden bei 15 bar 25 Wasserstoffpartialdruck und Temperaturen zwischen 180 und 200°C schon nach 30 bis 120 Minuten erreicht. Bei Temperaturen um 120°C dauert die Hydrierung 8 bis 16 Stunden. Voraussetzung für eine gute Raum-Zeit-Ausbeute ist eine gute Einmischung des Wasserstoffgases. Hierfür wird ein wirksamer Rührer mit guter vertika-30 ler Durchmischung benötigt, der außerdem Oberfläche schafft, damit das Gas in Lösung gehen kann. Sehr geeignet sind hierfür sogenannte Begasungsrührer. Nach Beendigung der Hydrierung kann das kolloidal verteilte Nickel, welches die Polymerlösung schwarz färbt, unter Entfärbung mit einer Wasserstoffperoxid-Essigsäure-35 Mischung aufoxidiert werden.

Die Hydrierung kann - insbesondere im technischen Maßstab - selbstverständlich auch mit anderen homogenen und heterogenen Hydrierkatalysatoren durchgeführt werden. Besonders interessant 40 ist die Hydrierung am Festbettkatalysator, weil eine Verunreinigung des Polymeren durch Katalysatorrückstände vermieden wird.

Es empfiehlt sich, das hydrierte Polymere mit einem Oxidationsinhibitor und einem Radikalfänger (handelsübliche Produkte wie 45 Trisnonylphenylphosphit (TNPP) oder α-Tocopherol (Vitamin E), z.B. unter der Handelsbezeichnung Irganox<sup>®</sup> 1076 oder Irganox 3052 erhältliche Produkte) und ggf. einem UV-Stabilisator zu stabili-



sieren, das Lösungsmittel nach den üblichen Verfahren zu entfernen, zu extrudieren und zu granulieren. Das Granulat kann wie
andere Kautschuksorten mit einem Antiblockmittel, z.B. einem
Handelsprodukt wie Acrawax<sup>®</sup>, Besquare<sup>®</sup> oder Aerosil<sup>®</sup> gegen Ver5 kleben geschützt werden. Insgesamt genügen sehr viel kleinere
Mengen an Additiv im Vergleich zu den unhydrierten Produkten, da
die intrinsische Stabilität durch die Hydrierung zunimmt und die
Verklebeneigung abnimmt.

13

#### 10 Beispiele

A) Herstellung der Block-Copolymeren

Die benötigten Block-Copolymeren wurden jeweils in einem simultan
15 heiz- und kühlbaren 50 1-Edelstahlautoklaven, der mit einem
Kreuzbalkenrührer ausgerüstet und durch Spülen mit Stickstoff,
Auskochen mit einer Lösung von sec-Butyllithium und 1,1-Diphenylethylen (Molverhältnis 1:1) in Cyclohexan und Trocknen vorbereitet war hergestellt.

20

Dazu wurden jeweils 22,8 l Cyclohexan eingefüllt und die in der Tabelle l angegebenen Mengen an Initiator, Tetrahydrofuran und Monomeren zugesetzt. Angegeben ist auch die Polymerisationsdauer, Anfangs- und Endtemperatur, wobei die Monomerzulaufszeit stets

25 klein gegenüber der Polymerisationszeit war.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde je nach Bedarf durch Heizung oder Kühlung des Reaktormantels gesteuert. Nach Umsetzungsende (Verbrauch der Monomeren) wurde gegebenenfalls mit 30 dem jeweils angegebenen Kopplungsmittel bis zur Farblosigkeit umgesetzt (titriert) und mit einem 1,5-fachen Überschuß an Ameisensäure sauer gestellt. die erhaltenen Lösungen wurden unmittelbar, ohne Zusatz von Stabilisatoren oder andere Weiterverarbeitungsschritte verwendet.

35

#### B) Hydrierung

Zu 250 ml einer 1,136 gew.%igen Lösung von Nickelacetylacetonat in Toluol werden bei Zimmertemperatur 50 ml einer 20 %igen Lösung von Aluminiumtriisobutyl in Hexan gegeben, sodaß das Gewichtsverhältnis von Nickelacetylacetonat zu Triisobutylaluminium im Bereich von 1:4 liegt. Nach Abklingen der schwach exothermen Reaktion wird die frische Katalysatorlösung zu 13,3 kg einer 15 gew.%igen Polymerlösung gegeben und mit 15 bar Wasserstoff beaufschlagt. Unter Rühren wird der Kesselinhalt auf 120°C aufgeheizt. Nach 8 Stunden ist ein Hydriergrad von 95 % erreicht, nach 16 Stunden von 98 %. Der Hydriergrad wird durch Wijs-Titration einer

10

Probe der hydrierten im Verhältnis zur unhydrierten Lösung ermittelt. Nach Beendigung der Hydrierung wird zu der schwarzen Lösung bei 70°C ein Gemisch aus 12 ml Wasserstoffperoxid, 2,5 ml Ameisensäure und 50 ml Wasser gegeben. Der Kesselinhalt wird sofort nach Zugabe farblos. Die Lösung wird auf einem Entgasungsextruder vom Lösungsmittel befreit und granuliert.

Für die mechanischen Messungen wurden 2 mm dicke Platten gepreßt  $(200^{\circ}\text{C}, 3 \text{ min})$  und Normprüfkörper ausgestanzt.

Tabelle 1:
Polymerisation und Analytik linearer S-SB-S-Blockcopolymerer bzw.
(Beispiele 3 und 6) Sternblockcopolymerer [S-(S/B)]X

15	Beispiel Nr.	1 1	2			<del>,</del>	,
	Berspiel NI.	1	2	3	4	5	6
	s-BuLi [mmol]	87,3	174,6	261,9	87,3	174,6	361.0
	Styrol 1 [g]	1048	2096	2096	1048	2096	261,9
20	T <sub>A</sub> /T <sub>E</sub> [°C]	40/70	30/75	ľ	ļ	1	2096
	Zeit [min]		i	30/75	40/75	30/75	30/75
20	K-Salz [mmol]	30	25	20	15	12	10
		1	1	4,37	-	] -	-
	Li:K-Verhältnis	20:1	20:1	20:1	!		1 1
	Butadien 1 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
	Styrol 2 [g]	1477	1477	1477	1477	Į.	1
25	T <sub>A</sub> /T <sub>E</sub> [°C]	52/75	<b>!</b>	1	1	1477	1477
	1		52/75	52/75	50/75	50/77	52/78
	Zeit [min]	13	10	10	12	10	10
	Butadien 2 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
	Styrol 3 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
30	T <sub>A</sub> /T <sub>E</sub> [°C]	55/76	50/71	50/72	50/72	50/73	50/74
30	Zeit [min]	13	10	10	13	11	11
	Butadien 3 [g]	1172	1172	1172	1172	1172	1172
	Styrol 4 [g]	1477	1477	1477	1477	1477	1477
	T <sub>A</sub> /T <sub>E</sub> [°C]	54/75	50/70	50/71	52/74	50/73	50/73
35	Zeit [min]	17	14	12	15	13	12
	Styrol 5 [g]	1148	-	-	1148	-	
	T <sub>A</sub> /T <sub>E</sub> [°C]	70/72	-	-	70/72	-	-
	Zeit [min]	40		_	20	-	_
	Kopplungsmittel		6,46a)	21,340)		6,46a)	21,345)
40	$M_n \left[g/mol \cdot 10^{-3}\right]$	130	121	90	116	105	85
	$M_p [g/mol \cdot 10^{-3}]$	150	151		158	157	-
	$M_w$ [g/mol·10 <sup>-3</sup> ]	166	150	175	180	166	177



### Fortsetzung Tabelle 1:

	Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6
5	T <sub>g</sub> [°C] c) vor Hydrierung	-45/0 50/90	-45/0 50/90	-45/0 50/90	-32/- 2	-32/- 2	-32/- 2
		l			50/90	50/90	50/90
10	T <sub>g</sub> (°C) c) nach Hydrierung	-17/- 7	-17/- 7	-17/-7	-36/- 11	-36/- 11	-36/ <b>-</b> 11
	nac. ngazzezes	-	-		50/90	50/90	50/90
	Schmelzpeak PE	56	56	56	100	100	100
	_	hoch	hoch	hoch	nie-	nie-	nie-
		<u> </u>			drig	drig	drig

15

a) Ethylformiat; b) Edenol B 316 (Henkel)

15 c) es handelt sich um 2 jeweils über den angegebenen Bereich verlaufende Glasübergangsstufen, die vermutlich den chemisch unterschiedlichen Polymerbezirken zugeordnet werden können.

Tabelle 2: 20 Mechanische Eigenschaften (alle Werte in [N/mm²])

	Beispiel	1	2	3	4	5	6				
	vor der Hydrierung										
	Streckspannung	1,5	1,5	1,4	1,4	1,3	1,3				
25	Bruchspannung	21,4	20,1	18,3	20,5	19,2	18,0				
	Bruchdehnung (%)	801	875	828	850	895	862				
	Spannung 200%	2,9	2,6	2,5	2,7	2,5	2,4				
30	Spannung 400%	6,4	5,4	5,1	5,6	5,2	5,0				
	Spannung 600%	11,4	9,6	9,3	10,2	9,4	9,2				
		nac	n der Hy	drierung							
	Streckspannung	5,0	4,9	4,7	1,6	1,5	1,5				
	Reißspannung	31,0	29,8	28,1	32,3	31,0	29,6				
35	Reißdehnung (%)	352	381	363	590	615	595				
	Spannung 200 %	17,5	16,9	16,5	6,5	6,2	6,0				
	Spannung 400 %	-	-	_	15,9	15,2	14,8				
	Spannung 600 %	_	-	-	-	30,2	-				

40

45

#### Patentansprüche

- Thermoplastische elastomere Formmasse auf der Grundlage eines 5 kautschukelastischen Blockcopolymerisats, die durch Hydrierung eines Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats aus mindestens einem, einpolymerisierte Einheiten des Styrols aufweisenden, eine Hartphase bildenden Block A und mindestens einem, einpolymerisierte Einheiten sowohl des Styrols wie des Butadiens 10 aufweisenden elastomeren, eine Weichphase bildenden Block (B/S) erhalten worden ist, wobei die Glastemperatur  $T_{\sigma}$  des Blocks A des Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats über 25°C und die seines Blocks (B/S) unter 25°C lag und das Phasenvolumen-Verhältnis von Block A zu Block B/S so gewählt worden 15 war, daß der Anteil der Hartphase am gesamten Block. copolymerisat 1 bis 40 Volumen-% und der Gewichtsanteil des Diens weniger als 50 Gew.% betrug.
- 2. Formmasse nach Anspruch 1, erhalten durch Hydrierung eines Styrol-Butadien-Blockcopolymerisats, dessen Block A eine Glastemperatur  $T_g$  über 50°C und dessen Block (B/S) eine Glastemperatur  $T_g$  unter 5°C aufgewiesen hat.
- 3. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 25  $\alpha$ -Methylstyrol, Vinyltoluol oder Diphenylethylen anstelle von Styrol und/oder Isopren anstelle von Butadien verwendet worden sind.
- Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als weitere Weichphase ein nicht hydriertes kautschukelastisches Styrol-Butadien-Copolymerisat in untergeordneter Menge vorhanden ist.
- Formmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als
   Weichphase ein Copolymerisat mit statistischer Verteilung der Comonomeren in mindestens einem Block hydriert worden ist.
- 6. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Blockpolymerisat hydriert worden ist, wie es durch anionische Polymerisation erhalten wird, wenn mindestens die Polymerisation des weichen Blocks (B/S) in Gegenwart eines polaren Cosolvens vorgenommen worden ist.
- Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein
   Blockcopolymerisat mit mehreren Blöcke (B/S) mit unterschiedlicher Molmasse je Molekül hydriert worden ist.



- 8. Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Blockcopolymerisat mit mehreren Blöcken A mit unterschiedlicher Molmasse je Molekül hydriert worden ist.
- 5 9. Formmasse nach Anspruch 1, erhalten durch Hydrierung eines Blockcopolymerisats, dargestellt durch eine oder mehrere der allgemeinen Formeln (1) bis (11)

(1)  $(A-(B/S))_n$ ;

10

- (2) (A-(B/S))n-A;
- (3)  $(B/S) (A (B/S))_n$ ;
- 15  $(4) X-[(A-(B/S))_n]_{m+1};$ 
  - (5)  $X-\{((B/S)-S)_n\}_{m+1};$
  - (6)  $X-\{(S-(B/S))_{n-S}\}_{m+1}$ ;

20

- (7)  $X-[((B/S)-S)_{n-}(B/S)]_{m+1};$
- (8)  $Y-[(S-(B/S))_n]_{m+1}$ ;
- 25 (9)  $Y = [((B/S) S)_n]_{m+1};$ 
  - (10)  $Y [(S (B/S))_{n-S}]_{m+1};$
  - (11)  $Y-[((B/S)-S)_{n-}(B/S)]_{m+1}$ ;

30

wobei S für Styrol und B/S für den statistisch aus Butadien und Styrol aufgebauten Block steht, X den Rest eines n-funktionellen Initiators, Y den Rest eines m-funktionellen Kopplungsmittels und m und n natürliche Zahlen von 1 bis 10 bedauten

- 35 deuten.
  - 10. Formmasse nach Anspruch 1, erhalten durch Hydrierung eines Blockcopolymerisats mit einem den allgemeinen Formeln S-B/S-S, X-[(B/S)-S]<sub>2</sub> und/oder Y-[B/S-S]<sub>2</sub> entsprechenden Block

40

- 11. Formmasse nach Anspruch 1, erhalten durch Hydrierung eines Blockcopolymerisats mit einer in Blöcke
  - (12)  $(B/S)_{a-}(B/S)_{b}$ ;
- 45 (13)  $(B/S)_{a-}(B/S)_{b-}(E/S)_{a}$ ;
  - (14)  $(B/S)_{a-}(B/S)_{b-}(E/S)_{c}$ ;

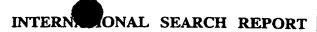
unterteilten Weichphase, wobei a, b, c... jeweils verschieden zusammengesetzte Blöcke bedeutet, deren Styrol/Butadien-Verhältnis unterschiedlich sein oder sich innerhalb eines Blocks ändern, insbesondere zunehmen kann, wobei für drei unterschiedliche Teilblöcke  $(B/S)_a$ ,  $(B/S)_b$  und  $(B/S)_c$  gilt:  $(S:B)_a < (S:B)_b < (S:B)_c$ .

#### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C08F297/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category · 1 DE 44 20 952 A (BASF AG) 21 December 1995 Α H. MARK ET AL.: "Encyclopedia of polymer 1 Α science & eng., vol.7, Ed. 2" 1987 , JOHN WILEY & SONS , NEW-YORK US XP002047487 see page 807 - page 817 DE 196 15 533 A (BASF AG.) 23 October 1997 1 R. FAYT ET AL.: "Stability of Α co-continuous phase morphologies in emulsified polyethylene-polystyrene blends" POLYMERIC MATERIALS SCIENCE & ENG., vol. 68, 1993, pages 178-179, XP002047486 -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance. cited to understand the principle or theory underlying the invention earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone filing date document which may throw doubts on pnonty claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to trivolve an inventive step when the document is combined with one or more other such docucitation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled document published prior to the international tiling date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of theinternational search 09/12/1997 24 November 1997 Authorized officer Name and mailing address of the ISA

Fax: (+31-70) 340-3016

European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.

Glikman, J-F



Internation No
PCT/EP 97/04905

C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	<u> </u>	//04905 
Category ·	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.
	- FF		nelevant to claim No.
A	EP 0 512 530 A (PHILLIPS PETROLEUM CO.) 11 November 1992		1
A .	US 4 122 134 A (T. MIKI ET AL.) 24 October 1978 cited in the application		

## INTERMITIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. Application No PCT/EP 97/04905

Patent document cited in search report	Publication date	Patent lamily member(s)	Publication date
DE 4420952 A	21-12-95	CA 2193264 A WO 9535335 A EP 0766706 A	28-12-95 28-12-95 09-04-97
DE 19615533 A	23-10-97	WO 9740079 A	30-10-97
EP 512530 A	11-11-92	US 5256736 A AT 139788 T CA 2060020 A,C DE 69211767 D DE 69211767 T ES 2089282 T JP 5155951 A MX 9201656 A	26-10-93 15-07-96 09-11-92 01-08-96 07-11-96 01-10-96 22-06-93 01-11-92
US 4122134 A	24-10-78	JP 1156400 C JP 50110484 A JP 57049567 B JP 50157492 A BE 825431 A CA 1050191 A DE 2505809 A FR 2260592 A GB 1493675 A NL 7501642 A,B	15-07-83 30-08-75 22-10-82 19-12-75 29-05-75 06-03-79 28-08-75 05-09-75 30-11-77 15-08-75

A. KLASSI IPK 6	A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C08F297/04						
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	sitikation und der IPK					
	RCHIERTE GEBIETE						
Recherone IPK 6	ner Mindestpruistoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol C08F	<b>?</b> )					
			·				
Recherchie	nte aber nicht zum Mindestprüfstoffgehörende Veröffentlichungen, sow	reit diese unter die recherchierten Geblete f	allen				
	:						
Währeng de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ime der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegriffe)				
Walliella Ci	THE TELEVISION AND THE TELEVISION OF THE TELEVIS						
	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Talla I	Betr. Anspruch Nr.				
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Telle	Beir, Anspiden Ni.				
Α	DE 44 20 952 A (BASF AG) 21.Dezem	ber 1995	1				
Α	H. MARK ET AL.: "Encyclopedia of	polymer	1				
	science & eng., vol.7, Ed. 2"	מע ווכ					
	1987 , JOHN WILEY & SONS , NEW-YO XP002047487	ur no					
	siehe Seite 807 - Seite 817						
L	DE 196 15 533 A (BASF AG.) 23.0kt	ober 1997	1				
Α	R. FAYT ET AL.: "Stability of		1				
	co-continuous phase morphologies						
	emulsified polyethylene-polystyre blends"	ne					
	POLYMERIC MATERIALS SCIENCE & ENG	. ,					
	Bd. 68, 1993,						
	Seiten 178-179, XP002047486	•					
	-	/					
		·					
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentlamille					
	e Kategonen von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht	worden ist und mit der				
aberi	nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundellegenden Prinzips					
Anme		Theorie ängegeben ist  "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu  kann allein aufgrund dieser Veröffentlich	Aung; die beanspruchte Erfindung				
schet	intlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden	erfinderischer Tätigkeit beruhend betra	ichtet werden				
SOI O	der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie stührt)	kann nicht als auf erfinderischer Tätigk werden, wenn die Veröffentlichung mit	ert beruhend betrachtet				
"O" Verôffe	antiichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie in diese Verbindung für einen Fachmann	Verbindung gebracht wird und				
"P" Verôfts	nilichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*& Veröffentlichung, die Mitglied derselber	Patentfamilie ist				
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	cherchenberichts				
2	4.November 1997	09/12/1997	····				
Name und	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter					
I	NL - 2280 HV Rijewijk						



Internation Aktenzeichen
PCT/EP 97/04905

C (Endin	PC		PCT/EP 97/04905		
	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN				
Kategone <sup>;</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komm	enden Teile	Setr. Anspruch Nr		
A	ED 0 510 500 1 (500 500 500 500 500 500 500 500 500 50		<del></del>		
١	EP 0 512 530 A (PHILLIPS PETROLEUM CO.) 11.November 1992		1		
	11.Wovelinet, 1992				
	US 4 122 134 A (T. MIKI ET AL.) 24.0ktober		,		
1	1978	•	1		
	in der Anmeldung erwähnt				
ì					
[					
ĺ					
1		•			
İ					
Ì					
1					
-					
1					
1					
}					
		]			
		1			
į					
L					
		ļ			

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie genören

PCT/EP 97/04905

	echerchenberic rtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung	1	Vitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE	4420952	A	21-12-95	CA WO EP	2193264 9535335 0766706	Α	28-12-95 28-12-95 09-04-97
DE	19615533	Α	23-10-97	MO	9740079	Α	30-10-97
EP	512530	Α _	11-11-92		5256736 139788 2060020 69211767 69211767 2089282 5155951 9201656	T A,C D T T A	26-10-93 15-07-96 09-11-92 01-08-96 07-11-96 01-10-96 22-06-93 01-11-92
US	4122134	A	24-10-78	JP JP JP BE CA DE FR GB	1156400 50110484 57049567 50157492 825431 1050191 2505809 2260592 1493675 7501642	A B A A A A A A	15-07-83 30-08-75 22-10-82 19-12-75 29-05-75 06-03-79 28-08-75 05-09-75 30-11-77 15-08-75

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:	
☐ BLACK BORDERS	
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES	
☐ FADED TEXT OR DRAWING	
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING	
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES	
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS	
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS	
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT	
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY	

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.